

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Jong-Ki LEE et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: April 9, 2004

Examiner:

For: **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, METHOD OF PREPARING SAME,  
AND LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME**

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s)  
herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2003-24427

Filed: April 17, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing  
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the  
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: April 9, 2004

By: 

Michael D. Stein  
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20005  
Telephone: (202) 434-1500  
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0024427  
Application Number

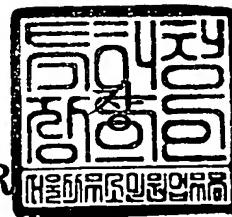
출원 년 월 일 : 2003년 04월 17일  
Date of Application APR 17, 2003

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 12 월 23 일

특 허 청  
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【관리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.17
【발명의 명칭】	리튬 전지용 음극, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, METHOD OF PREPARING SAME, AND LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종기
【성명의 영문표기】	LEE, JONG KI
【주민등록번호】	660510-1019732
【우편번호】	138-751
【주소】	서울특별시 송파구 가락본동 금호아파트 108동 1406호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이제완
【성명의 영문표기】	LEE, JEA WOAN
【주민등록번호】	700920-1357214
【우편번호】	449-904
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 보라리 신창아파트 201동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조중근
【성명의 영문표기】	CHO, CHUNG KUN
【주민등록번호】	681028-1052219

【우편번호】	441-340
【주소】	경기도 수원시 권선구 구운동 엘지코오롱아파트 101동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상목
【성명의 영문표기】	LEE, SANG MOCK
【주민등록번호】	630124-1683412
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 삼성아파트 439동 804호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	1 면 1,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	23 항 845,000 원
【합계】	875,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 전지용 음극, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로, 상기 음극은 리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에  $5 \times 10^{-5}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 가지는 물질로 이루어진 보호막을 포함한다.

본 발명의 리튬 전지용 음극 위에 형성된 보호막은 리튬 금속 위에 치밀하고 접착강도가 우수하며 높은 이온 전도도를 가지는 이온 전도체 물질을 포함한다. 본 발명의 보호막은 이온 전도도가 높아 보호막 두께를 마이크로미터로 두껍게 하여도 전지반응저항을 유발하지 않으며 리튬계 전극 및 전해액에 화학적으로 안정하다.

【대표도】

도 3

【색인어】

이온빔, 음극, 증착, 리튬전지

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 전지용 음극, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 전지{NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, METHOD OF PREPARING SAME, AND LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 보호막 형성에 사용되는 증착장치의 개략도.

도 2는 리튬 이차 전지의 사시도.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 보호막의 단면의 SEM 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 리튬 전지용 음극, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 리튬 이온 전도성을 갖는 보호막을 초합하는 리튬 전지용 음극, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

<7> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 이러한 전지들은 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 전지의 용량, 수명, 전력량과 같은 전지의 성능 및 안전성과 신뢰성을 좌우하는 요소는 양극과 음극의

전기 화학 반응에 참여하는 활물질의 전기화학적 특성이다. 따라서 이러한 양극이나 음극 활물질의 전기화학적 특성을 개선하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

<8> 현재 사용되고 있는 전지용 활물질 중에서 리튬은 단위 질량당 전기 용량이 커서 고용량 전지를 제공할 수 있으며, 전기 음성도가 커서 고전압 전지를 제공할 수 있다. 또한 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 경우에는 리튬 금속이 활물질 및 집전체로 동시에 사용될 수 있으므로, 별도의 전류 집전체를 사용할 필요없이 리튬 금속 플레이트를 그대로 음극 극판으로 사용할 수 있다. 또한, 리튬을 금속 호일에 일정 두께로 증착시키거나, 리튬 호일을 전류 집전체인 금속 호일 또는 엑스메트 등의 시트에 압착하는 방법으로 제조한 것을 음극 극판으로 사용할 수도 있고, 폴리머 필름 위에 금속을 증착한 후 리튬 호일을 부착하거나 리튬 금속을 증착하여 사용할 수도 있다.

<9> 그러나 리튬 금속은 안전성이 결여되고 리튬 금속의 전해액과의 부반응이 일어나기 쉽고, 이 부반응에 따라 덴드라이트가 형성되거나 장수명을 위해서 양극 활물질 대비 4 내지 5배나 되는 리튬의 양이 필요하기 때문에 사용상에 어려움이 있다.

<10> 또한 리튬 금속은 반응성이 높기 때문에 사이클 수명 특성 등의 문제가 발생할 수 있으므로 최근에는 리튬 금속 표면을 보호할 수 있는 보호막 형성에 관한 연구가 진행되고 있다. 대표적으로 연구되고 있는 리튬 이온전도체인 LIPON(Lithium Phosphorus Oxy-Nitride)의 경우 보호막 형성 공정이 질소 가스 분위기 하에서 스퍼터링 방법으로 실시되므로 리튬 금속표면에 직접 형성시키고자 할 경우 질소 가스 및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟 물질과 리튬 금속이 반응하여 리튬 금속 표면에 결합력이 매우 불량한 검은색의 다공성 리튬 복합 화합물이 부산물로 형성되는 문제가 있었다.

- <11> LIPON을 비롯한 종래의 보호막 물질들은 리튬 이온 전도도가 매우 낮아(상온에서 약  $2 \times 10^{-6}$  S/cm 이하), 약 2000Å 이상의 두께로 증착할 경우 매우 큰 전지반응 저항이 발생하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <12> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 이온 전도도가 우수하며, 결정구조가 치밀한 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극을 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명의 다른 목적은 간단한 공정으로 상기 보호막을 포함하는 음극을 제조할 수 있는 리튬 전지용 음극의 제조 방법에 관한 것이다.
- <14> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에  $5 \times 10^{-5}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 가지는 물질로 이루어진 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극을 제공한다.
- <16> 본 발명은 또한 리튬 금속 표면에 질소, 산소, 염소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이산화황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 가스 분위기에서 리튬을 증착시켜  $5 \times 10^{-5}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 가지는 물질을 포함하는 보호막을 형성하는 공정을 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.
- <17> 본 발명은 또한 상기 음극; 및 리튬과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 리튬 인터칼레이션 화



합물, 황계 화합물, 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

<18> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<19> 리튬 전지용 음극으로 사용되는 리튬 금속과 전해액의 직접 접촉을 방지하기 위한 보호막은 높은 이온 전도도, 전극과 높은 접착강도, 액상의 전해질을 차단할 수 있도록 치밀한 내부구조를 가져야 하며, 전극 표면의 물리적 변화에 견딜 수 있는 기계적 강도를 가져야 한다. 이들 요건 중 가장 중요한 특성은 높은 이온전도도 및 치밀한 내부구조이다. 그 이유는 높은 이온 전도도를 가져야만 전지반응의 저항없이 마이크로미터 정도의 두꺼운 박막을 제조할 수 있으며 내부가 치밀해야만 전해액의 침투를 원천적으로 차단할 수 있기 때문이다.

<20> 본 발명의 보호막은  $5 \times 10^{-5}$  S/cm 이상, 바람직하게는  $1 \times 10^{-4}$  S/cm 이상, 보다 바람직하게는  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 가지는 물질로 형성된다. 본 발명의 보호막은 높은 이온 전도도를 가지므로 보호막 두께를 마이크로미터로 두껍게 하여도 전지반응 저항을 유발하지 않으며 리튬 금속 및 전해액에 대하여 화학적으로 안정하다. 또한 보호막을 형성하는 물질이 결정질 상으로 내부구조가 매우 치밀하여 액상의 전해질을 용이하게 차단 가능하며 리튬 금속과의 접착강도 또한 우수하다.

<21> 상기 보호막은 산화물, 질화물, 옥시나이트라이드, 황화물, 옥시설파이드, 할로나이트라이드(halonnitride) 등의 물질로 이루어진다. 이들의 구체적인 예로는  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-LiI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-NaI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-KI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-RbI}$  등이 있다. 상기에서  $0 < x < 9$ 의 범위의 값이다. 상기  $\text{Li}_3\text{N}$ 은  $1 \times 10^{-4}$  S/cm의 높은 이온 전도도를 가진다. 또한 나머지 물질들도  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  사이의 이온

전도도를 가진다. 본 발명에서 보호막의 두께는 500 Å 내지 5 μm인 것이 바람직하다. 상기 보호막의 두께가 500 Å 미만으로 너무 얇으면 전극에서 많은 양의 전하량이 산화/환원되는 동안 전극의 두께 변화 및 표면 조도변화를 기계적으로 감당하지 못하여 파괴되기 쉬우며, 보호막의 두께가 5 μm보다 두꺼우면 전극의 부피(두께)가 커지므로 에너지 밀도가 낮아져 바람직하지 않다.

<22> 상기 보호막은 또한 5000 Å 이하의 평균 표면 조도를 가지는 것이 바람직하다. 상기 평균 표면 조도가 5000 Å을 초과하는 경우에는 전류의 부분적인 집중으로 인한 보호막의 파괴와 전지수명의 열화를 야기할 수 있다.

<23> 상기 보호막은 리튬 금속 표면에 질소, 산소, 염소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이산화황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 반응가스 분위기 하에서 리튬을 증착시켜 형성할 수 있다. 리튬 금속은 수지 필름 기재 또는 금속 증착된 수지 필름 기재(예: 구리 증착된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)에 증착된 리튬이나 리튬 포일이 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 증착시 사용되는 리튬 증착원으로는 일반적으로 리튬 금속 포일이 사용될 수 있다. 리튬 증착은  $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torr의 진공분위기에서 열증착하는 것이 바람직하다.

<24> 상기 반응가스의 성분 및 함량을 조절하여 다양한 물질을 포함하는 보호막을 형성할 수 있다. 반응가스와 함께 아르곤 가스를 이용하여 이온화 효율을 높일 수 있다. 예를 들어 Li<sub>3</sub>N 보호막을 제조하기 위해서는 질소가스와 아르곤 가스를 5:1 내지 9:1의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

<25> 상기 증착 공정은 상기 리튬 이온 전도성 물질을 리튬 금속 상에 증착시킬 수 있는 어떠한 방법으로도 실시할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 스퍼터링법, 전자 빔 증발법(electron

beam evaporation), 진공 열 증발법(vacuum thermal evaporation), 레이저 어블레이션(laser ablation), 화학 기상 증착법, 열 증발(thermal evaporation), 플라즈마 화학 기상 증착법, 레이저 화학 기상 증착법 및 제트 기상 증착법 등을 들 수 있다.

<26> 본 발명의 바람직한 실시예에서 리튬의 증착과 동시에 이온빔을 사용하여 치밀한 구조의 보호막을 형성할 수 있다. 즉 질소, 산소, 염소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이산화황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 반응가스 분위기 하에서 리튬 금속의 증착과 동시에 이온빔 가속을 동시에 실시하여 반응가스를 이온형태로 변환시켜 함께 증착함으로써 물질 내부에 기공(pore)이 없는 결정질의 치밀한 구조의 보호막을 형성시킨다. 리튬의 증착은 열 증발 또는 전자 빔 증발을 이용하여 실시할 수 있고, 이온빔은 이온건 또는 플라즈마 소스를 이용하여 가속시킬 수 있다. 이온빔 에너지를 조절함으로써 보호막의 구조적 특성 조절이 용이하다. 도 1은 이온빔 가속을 이용한 보호막을 형성하는 데 사용될 수 있는 장치의 개략도이다. 상기 장치는 리튬 증발장치(10), 이온 빔 가속장치(20), 및 기판(30)으로 구성되어 있으며, 이외에 기판의 온도상승을 억제하기 위한 냉각장치(도시하지 않음), 배출장치(40) 등이 구비될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 보호막은 매우 치밀한 결정구조를 가지므로 보호막 증착 후 열처리 등의 후가공 공정이 필요없다.

<27> 본 발명의 리튬 전지는 상기 보호막이 형성된 음극과, 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다. 이러한 리튬 전지의 바람직한 예로는 리튬 박막 전지, 리튬-셀퍼 이차 전지 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극 활물질로는 리튬과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 리튬 인터칼레이션 화합물, 황계 물질 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<28>      상기 리튬과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물로는 실리콘(Si), 티타늄 나이트레이트, 이산화주석( $\text{SnO}_2$ ) 등이 있으며, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 리튬 인터칼레이션 화합물로는 리튬 복합 금속 산화물 또는 리튬 함유 칼코게나이드 화합물 등이 있으며, 이들은 본 발명의 분야에서 잘 알려져 있다. 상기 황계 물질로는 황 원소( $\text{S}_8$ ),  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물, 탄소-황 폴리머( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ :  $x=2.5 \sim 50$ ,  $n \geq 2$ ) 등이 있다. 본 발명의 리튬 전지는 필요에 따라 전해염과 유기 용매로 이루어진 전해질과 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 본 발명의 리튬 전지에는 종래의 리튬 전지에 사용되고 있는 전해질과 세퍼레이터가 모두 사용될 수 있음은 물론이다.

<29>      예를 들어 리튬-설퍼 이차 전지의 경우에는 전해염과 유기용매를 포함하는 전해질이 사용되는데, 상기 전해염으로는 리튬염이 사용될 수 있다. 이들의 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  등의 리튬염이 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 저하되고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

<30>      상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

- <31> 약한 극성용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설펡사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설펡이트 화합물, 설펡아이드 화합물 중에서 리튬 폴리설펡아이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.
- <32> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라이ม์, 테트라글라이ม์ 등이 있다.
- <33> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설펡란, 디메틸 아세트아마이드 또는 디메틸 설펡사이드, 디메틸 설펡이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설펡아이드, 에틸렌 글리콜 설펡아이드 등을 들 수 있다.
- <34> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.

- <35> 리튬 전지의 구조 또한 이 분야에서 잘 알려져 있다. 도 2는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지(1)의 구조를 보인 도면이다. 도 2에 도시된 바와 같이 양극(3), 음극(4), 및 상기 양극(3)과 음극(4) 사이에 위치한 세퍼레이터(2)를 포함하는 전지 케이스(5)를 포함한다.
- <36> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <37> (실시예 1)
- <38> 구리가 증착된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에, 리튬 금속 포일을 증착원으로하여  $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torr의 진공분위기에서 열증착하여 약  $20 \mu\text{m}$  두께의 리튬을 증착하였다. 그런 다음 99.9999%의 질소 가스를 이용하여 약 10 Torr의 압력에서 30 분간 반응시켜 약  $1 \mu\text{m}$  두께의 질화리튬 보호막이 형성된 음극을 제조하였다.
- <39> (실시예 2)
- <40> 도 2에 도시된 증착장치에서 구리가 증착된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 기판 홀더에 놓고, 리튬 금속 포일을 증착원으로 하여  $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torr의 진공분위기에서 열증착하여 약  $20 \mu\text{m}$  두께의 리튬을 증착하였다. 그런 다음 질소:아르곤 = 5:1 ~ 9:1 범위의 비율로 혼합하여 이온총 (ion-gun)을 이용, 50 ~ 300 eV의 이온에너지를 갖는 이온빔을 리튬 표면에 조사하면서 동시에 리튬을 열 증착하여 약  $2000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$  두께의 결정질  $\text{Li}_3\text{N}$  보호막이 형성된 음극을 제조하였다.
- <41> (비교예 1)

- <42> 구리가 증착된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에, 리튬 금속 포일을 증착원으로 하여  $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torr의 진공분위기에서 열증착하여 약 20  $\mu\text{m}$  두께의 리튬을 증착하여 음극을 제조하였다.
- <43> 상기 실시예 2의 음극 단면의 SEM 사진을 도 3에 도시하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 보호막 단면이 기공이 없는 매우 치밀한 구조를 가짐을 확인하였다. 또한 XRD 분석결과 주 회절 피크가 검출된 결정질의 구조를 나타내었으며 약  $7 \times 10^{-4}$  S/cm 정도의 높은 이온전도도를 나타내었다.
- <44> 실시예 1 및 2, 비교예 1의 음극을 이용하여 리튬-설퍼 전지를 제조하였다. 우선 황 원소 67.5 중량%, 도전제로 카본 11.4 중량% 및 바인더로 폴리에틸렌 옥사이드 21.1 중량%를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 리튬-설퍼 전지용 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 탄소-코팅된 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 전류 집전체를 12시간 이상 60℃ 진공 오븐에서 건조하여 양극판을 제조하였다. 양극판, 진공 건조된 세퍼레이터 및 실시예 1, 2 및 비교예 1의 음극판을 차례로 얹은 다음 파우치에 삽입한 후 전해액을 파우치에 주입하였다. 사용한 전해액은 1M  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  가 용해된 디메톡시에탄/디옥솔란이 4/1의 부피비로 혼합된 용액이다. 전해액 주입 후 실링하여 파우치형 테스트 셀을 조립하였다.
- <45> 상기 조립된 테스트 셀을 1.5 내지 2.8V의 전압범위에서 0.2C 충전 후 10분 방치한 다음 0.5C 방전 후 10분 동안 방치하였다. 이러한 충방전을 100회 반복하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

## &lt;46&gt; 【표 1】

	10회	50회	100회
실시예 2	95%	90%	87%
비교예 1	90%	60%	60%

<47>      상기 표 1에서 보는 바와 같이 실시예 2의 용량이 100회에서 초기용량 대비 87%까지 유지되었으나 비교예 1은 100회에서 초기용량 대비 60%의 용량이 유지되는 것으로 나타났다. 따라서 실시예 2의 수명 특성이 훨씬 우수함을 알 수 있다.

## 【발명의 효과】

<48>      본 발명의 리튬 전지용 음극 위에 형성된 보호막은 리튬 금속 위에 치밀하고 접착강도가 우수하며 높은 이온 전도도를 가지는 이온 전도체 물질을 포함한다. 본 발명의 보호막은 이온 전도도가 높아 보호막 두께를 마이크로미터로 두껍게 하여도 전지반응저항을 유발하지 않으며 리튬계 전극 및 전해액에 화학적으로 안정하다.



**【특허청구범위】****【청구항 1】**

리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에  $5 \times 10^{-5}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 가지는 물질을 함유하는 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 보호막은  $1 \times 10^{-4}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 갖는 물질을 포함하는 리튬 전지용 음극.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 보호막은  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상의 이온 전도도를 갖는 물질을 포함하는 리튬 전지용 음극.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이 결정성 물질인 리튬 전지용 음극.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이 산화물, 질화물, 옥시나이트라이드, 황화물, 옥시설파이드, 및 할로나이트라이드(halonitride)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-LiI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-NaI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-KI}$ ,

및  $3\text{Li}_3\text{N-RbI}$  (상기에서  $0 < x < 9$ )으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 전지용 음극.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 보호막의 두께는  $500 \text{ \AA}$  내지  $5 \mu\text{m}$ 인 리튬 전지용 음극.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 보호막은  $5000 \text{ \AA}$  이하의 평균 표면 조도를 가지는 리튬 전지용 음극.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 금속은 수지 필름 기재 또는 금속 증착된 수지 필름 기재에 증착된 리튬이나 리튬 포일인 리튬 전지용 음극.

【청구항 10】

리튬 금속 표면에 질소, 산소, 염소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이산화황으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 가스 분위기 하에서 리튬을 증착시켜  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  이상의 이온 전도도를 가지는 물질을 포함하는 보호막을 형성하는 공정을 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이 결정성 물질인 리튬 전지용 음극의 제조 방법.

**【청구항 12】**

제 10 항에 있어서, 상기 리튬 증착시 이온빔을 가속시키는 공정을 더 포함하는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 13】**

제 10 항에 있어서, 상기 보호막은  $1 \times 10^{-4}$  S/cm 이상의 이온전도도를 갖는 물질을 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 14】**

제 13 항에 있어서, 상기 보호막은  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상의 이온전도도를 갖는 물질을 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 15】**

제 10 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이 산화물, 질화물, 옥시나이트라이드, 황화물, 옥시설파이드, 및 할로나이트라이드(halonitride)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 16】**

제 10 항에 있어서, 상기 보호막을 이루는 물질이  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-LiI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-NaI}$ ,  $3\text{Li}_3\text{N-KI}$ , 및  $3\text{Li}_3\text{N-RbI}$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 17】**

제 10 항에 있어서, 상기 보호막의 두께는 500 Å 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 18】**

제 10 항에 있어서, 상기 보호막은 5000 Å 이하의 표면 조도를 가지는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 19】**

제 10 항에 있어서, 상기 리튬 금속은 수지 필름 기재 또는 금속 증착된 수지 필름 기재에 증착된 리튬이나 리튬 포일인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**【청구항 20】**

제1항 내지 제9항중 어느 하나의 항에 따른 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지.

**【청구항 21】**

제 20 항에 있어서, 상기 리튬 전지는 리튬 설퍼 전지인 리튬 전지.

**【청구항 22】**

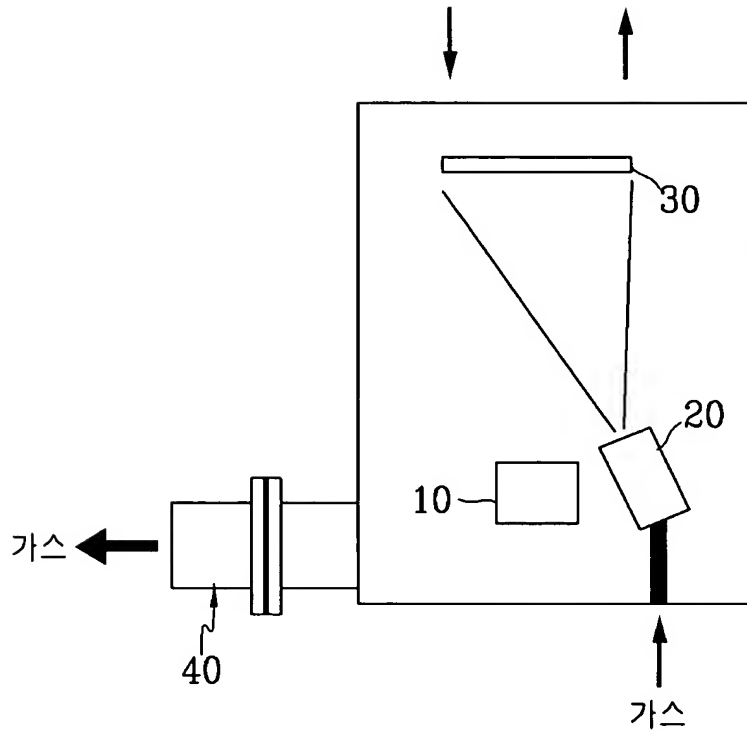
제 10 항 내지 제 19 항중 어느 하나의 항에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지.

**【청구항 23】**

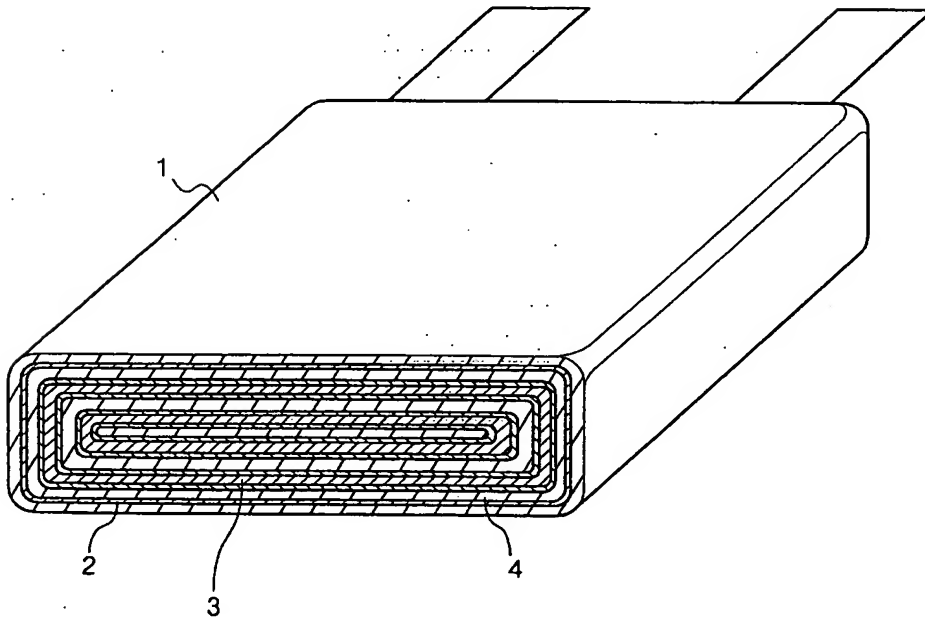
제 22 항에 있어서, 상기 리튬 전지는 리튬 설퍼 전지인 리튬 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

